

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-313537

(43)Date of publication of application : 19.12.1989

(51)Int.Cl.

C08J 9/02
C08G 73/10
C08J 9/06
// C08L 79:00

(21)Application number : 01-104784

(71)Applicant : ETHYL CORP

(22)Date of filing : 26.04.1989

(72)Inventor : INDYKE DAVID M

(30)Priority

Priority number : 88 187493 Priority date : 28.04.1988 Priority country : US

(54) POLYAMIDE FOAMED BODY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a flexible polyimide foamed body having an improved compression fatigue life and softness, by reacting an organic tetracarboxylic acid with a mixture of two specified kinds of diamines, and foaming this mixture by heating followed by hardening.

CONSTITUTION: (A) At least one organic tetracarboxylate [e.g. benzophenone tetracarboxylic di-(lower alkyl) ester or the like] is reacted with (B) a stoichiometric mixture of at least two kinds of primary amines, wherein one diamine is 1-50 mole % of amino-substituted aromatic carboxylic acid (e.g. primary amino-substituted benzoic acid) and diester of polymethylene glycol, and the other is an aromatic or heterocyclic primary diamine, and the resulting mixture is heated and hardened as a polyimide foamed body. Thus, the foamed body having improved compression fatigue life and softness can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-313537

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)12月19日
C 08 J 9/02	CFG	8927-4F	
C 08 G 73/10	NTF	8830-4J	
C 08 J 9/06	CFG	8927-4F	
// C 08 L 79:00			審査請求 未請求 請求項の数 8 (全14頁)

⑭ 発明の名称 ポリイミド発泡体及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-104784

⑯ 出 願 平1(1989)4月26日

優先権主張 ⑰ 1988年4月28日 ⑱ 米国(US) ⑲ 187493

⑳ 発 明 者 デビッド・マイケル・ アメリカ合衆国イリノイ州60004アーリントンハイツ・ハ
インダイク プフィールドドライブ519

㉑ 出 願 人 エチル・コーポレーシ アメリカ合衆国ルイジアナ州バトンルージュ・フロリダブ
ヨン ールバード451

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1 発明の名称

ポリイミド発泡体及びその製造方法

2 特許請求の範囲

1. 有機テトラカルボン酸又はその誘導体と、
(a) 1ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されるポリイミド発泡体。

2. ベンゾフェノンテトラカルボン酸のジ(低級アルキル)エステルと(a)20ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換安息香酸、及び(ii)3ないし8の炭素原子を有するポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されるポリイミド発泡体。

3.

(a) 少なくとも一種の有機テトラカルボン酸エステル、及び

(b) 少なくとも二種の第一ジアミンの混合物

で、一つの該ジアミンは1ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステルであり、及び第二の該ジアミンは芳香族系又は複素環式ジアミンである混合物；

の事実上化学量論的な混合物から成る発泡性のポリイミド前駆物質。

4.

(1) (a) 少なくとも一種の有機テトラカルボン酸エステル、及び

(b) 少なくとも二種の第一ジアミンで、一つの該ジアミンは1ないし50モル%の(i)アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステルであり、及び第二の該ジアミンは芳香族系又は複素環式であるジアミン；

の事実上化学量論的な混合物を反応させ、及び

(2) 該混合物を加熱してポリイミド発泡体として硬化させることを特徴とするポリイミド発泡体

の製造方法。

5. ASTM試験法D 3574-31により測定すると、少なくとも15,000サイクルの疲労寿命を有するポリイミド発泡体。

6. 厚さ1インチの発泡体試験片についてASTM試験法D 3574-81により測定すると、25%の凹みで荷重40ポンド以下及び65%の凹みで荷重180ポンド以下の押込荷重値を有するポリイミド発泡体。

7. 有機テトラカルボン酸又は無水物又はエステルと(a)1ないし50モル%の(i)第一アミノ置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されたポリイミド。

8. 界面活性剤の存在において、有機テトラカルボン酸エステルと(a)1ないし50モル%の(i)第一アミノ置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジア

これらの発泡体は有機テトラカルボン酸又はその誘導体、好適にはエステルと、(a)1ないし50モル%の(i)第一アミノ置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造される新規ポリイミドから製造され、(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試験片を使用するASTM試験法D 3574-81により測定すると、少なくとも15,000サイクルの疲労寿命、又は(b)厚さ1インチの発泡体試験片についてASTM試験法D 3574-81により測定すると、25%の凹みで荷重40ポンド以下及び65%の凹みで荷重180ポンド以下の押込荷重値(indentation force deflection)、又は(a)及び(b)の両者を有する発泡体が製造できることである。

有用な性質を有するポリイミド及びポリイミド発泡体の開発に対して非常な努力が払われた。軟質のポリイミド発泡体の一つの有望な範囲の用途は、航空機の座席クッション等の可燃性のポリウ

ミンとの反応により製造されたポリイミド発泡体であり、該発泡体が厚さ3ないし5インチの範囲の発泡体試験片についてASTM試験法D 3574-31により測定すると、少なくとも15,000サイクルの疲労寿命を有し、厚さ1インチの発泡体試験片についてASTM試験法D 3574-81により測定すると、25%の凹みで荷重40ポンド以下及び65%の凹みで荷重180ポンド以下の押込荷重値を有するポリイミド発泡体。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規且つ有用なポリイミドに関し、且つより詳細には改善された性質を有する新規ポリイミド及びポリイミド発泡体に関し、及び該ポリイミド及びポリイミド発泡体が製造できる新規前駆物質、及びそれらの製造方法に関する。

本発明を要約すれば、座席用クッションの製造に使用するための向上した圧縮疲労寿命及び軟度を有する柔軟なポリイミド発泡体、及び該発泡体及びその前駆物質の製造方法が記載されており、

レタン発泡体の可能性ある代替品としてであり、そこではポリイミドの耐火性及び軽量性が著しい長所となることと思われる。

不幸にも既往の既知のポリイミド発泡体は、一般に座席クッション用としての有用性を制限するような下記の二つの欠点のいずれか又は両者を有している：

1. 十分な圧縮疲労寿命の欠如、

これは発泡体が使用の際繰り返して圧縮された後、その弾性(その原形に復する能力)を失うのが早過ぎることを意味する。

2. 十分な軟度が欠如し、このためクッションは所望の程度よりも一層硬く且つ快適性に乏しいものとなる。

本発明は以上の欠点のいずれか又は両者を克服することができる新規且つ有用な軟質のポリイミドを提供する。

一つ具体化によれば、有機テトラカルボン酸又はその誘導体(例えば、塩、酸ハロゲン化物、無水物又は好適にはそれらのエステル)と(a)

1ないし50モル%の(i)第一アミノ置換芳香族カルボン酸及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されるポリイミド発泡体が提供される。これらのポリイミド自体は本発明の追加的具体化を構成する。

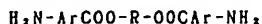
本発明の他の具体化は、(a)少なくとも一種の有機テトラカルボン酸エステル、及び(b)少なくとも二種の第一ジアミンの混合物で、該ジアミンの一種は1ないし50モル%の(i)アミノ置換芳香族カルボン酸及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び二番目の該ジアミンは芳香族又は複素環式ジアミンである混合物から成る事実上化学量論的な混合物から構成される発泡性のポリイミド前駆物質の提供を含む。

更になお本発明の具体化は(a)少なくとも一種の有機テトラカルボン酸エステル(又はその誘導体、好適にはエステル)、及び(b)少なくとも二種の第一アミンで、該ジアミンの一種は1な

みで荷重180ポンド以下の押込荷重値、又は(a)及び(b)の両者を有するポリイミドである。本発明の目的のためには、前述の疲労寿命試験方法における不合格は、(i)10%以上の厚さの損失、(ii)40%凹みにおける押込荷重性の10%以上の損失、又は(iii)顕著な視覚的に感知し得る表面亀裂のいずれかによる。

上記及び他の具体化、本発明の特徴及び利点は、引き続き記述と添付特許請求の範囲から更になお明らかになるであろう。

本発明の実施においては、その中の一つがアミノ置換芳香族カルボン酸及びポリメチレングリコールのジエステルであり、二番目のものが異なった芳香族ジアミン又は複素環式ジアミンである、第一ジアミンの組み合わせの使用により柔軟なポリイミドが形成される。該ジエステルは一般式



但し Rはアルキレン基(分岐又は直鎖状であってもよい)で、好適には3ないし10の炭素原子を含み、好適にはトリメチレンであ

いし50モル%の(i)アミノ置換芳香族カルボン酸及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び二番目の該ジアミンは芳香族又は複素環式ジアミンである事実上化学量論的な混合物を反応させ、そして反応混合物を加熱してポリイミド発泡体として硬化することから成るポリイミド発泡体を製造する方法を含んでいる。遊離のテトラカルボン酸又はその塩、酸ハロゲン化物又は無水物を使用する時には、発泡体構造を発現させるために反応混合物中に適当な発泡剤が存在しなければならない。この結果発泡剤を使用しなくとも発泡構造物が得られるので、エステルの使用が好適である。

本発明の更に別な具体化は(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試料を用いたASTM試験方法D 3547-81により測定すると少なくとも15,000サイクルの疲労寿命、又は(b)1インチの厚さの発泡体試料についてASTM試験方法D 3547-81により測定すると、25%の凹みで荷重40ポンド以下及び65%の凹

る；及び

Arは一つ又は多数融合した又は融合していないベンゼン環から成っている芳香族基であり、第一アミノ基以外に順次適当な置換基(例えばニトロ、アルコキシ等)を有しているてもよい、

により代表することができる。

この種の二、三の代表的なジエステルは：

エチレングリコール-4-アミノ安息香酸ジエステル：

エチレングリコール-3-アミノ安息香酸ジエステル：

エチレングリコール-2-アミノ安息香酸ジエステル：

トリメチレングリコール-3-アミノ安息香酸ジエステル：

トリメチレングリコール-2-アミノ安息香酸ジエステル：

トリメチレングリコール-3-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル：

テトラメチレングリコール-3-アミノ-4-
ニトロ安息香酸ジエステル：

テトラメチレングリコール-3-アミノ-5-
ニトロ安息香酸ジエステル：

テトラメチレングリコール-4-アミノ-2-
ニトロ安息香酸ジエステル：

1,5-ペンタンジオール-4-アミノ-3-
ニトロ安息香酸ジエステル：

1,6-ヘキサンジオール-5-アミノ-2-
ニトロ安息香酸ジエステル：

ネオペンチルグリコール-4-アミノ-2-メ
チル安息香酸ジエステル：

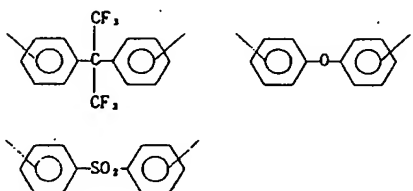
1,8-オクタンジオール-4-アミノ-2-
プロピル安息香酸ジエステル：

1,9-ノナンジオール-3-アミノ-4-メ
チル安息香酸ジエステル：

1,10-デカンジオール-4-(4-アミノ
フェニル)安息香酸ジエステル：

等

を含んでいる。かようなジエステルの混合物も使



該ジアミンの代表的なものは：

- 2,6-ジアミノピリジン；
- 3,5-ジアミノピリジン；
- 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン；
- 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン；
- 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド；
- 3,3'-ジアミノジフェニルエーテル；
- 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル；
- メタ-フェニレンジアミン；
- パラ-フェニレンジアミン；
- 4,4'-メチレンジアニン；
- 2,6-ジアミノトルエン；
- 2,4-ジアミノトルエン；

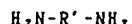
等

を含んでいる。

用可能である。

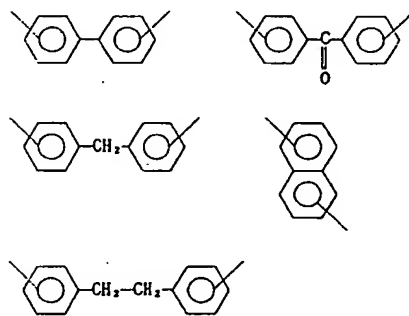
特に好適なこの種のジエステルは、トリメチレ
ングリコール(1,3-プロパンジオール)及び
4-アミノ安息香酸のジエステルである。

前述のジアミノ置換ジエステルと共に使用さ
れる他の有機ジアミンは下記式



但し R' は5ないし16の炭素原子を含み、環中
に最高一つのヘテロ原子を含む芳香族基で
あり、ヘテロ原子は窒素、酸素又は硫黄で
ある、

によって代表される。下記のような芳香族基も含
まれる：



本発明のポリイミド前駆物質の製造において、
反応物質中に一種又は多種の脂肪族ジアミンを包
含させることも可能であり、及び望ましいこと
である。かような脂肪族ジアミンは下記式



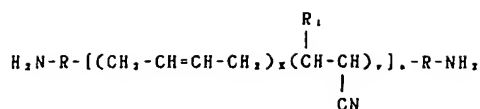
但し n は2ないし16の整数である、
を有するアルファ-オメガジアミノアルカンで
あることが好ましい。該ジアミンの代表的な例は、
1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタ
ン、1,5-ジアミノペンタン、及び1,6-ジア
ミノヘキサンを含む。

前述の脂肪族アミンの代わりに又はそれに加え
て、下記式：



但し x は炭素原子1ないし5に変化する、
を有するポリオキシプロピレンアミン型の脂肪族
エーテル形式のポリアミンを利用することができ
る。

本発明の生成物に含まれていてもよい他の有用
な第一アミンは、一般式



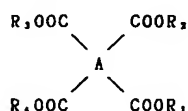
(Ⅲ)

但し Rはプロピレン基又はアルキレン基のいずれかであり、R₁は水素又はメチルであり、及びxそしてyは各々独立に1ないし25の範囲の整数であり、nは好適には20以下の整数である、

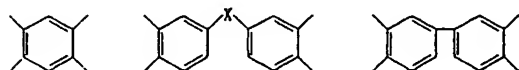
を有するアミン末端ブタジエンニトリル共重合体を含む。これらの共重合体においては、ブタジエンはブタジエン及びニトリル単量体の少なくとも50重量%を構成することが好適である。ブタジエンと共重合するニトリル単量体はアクリロニトリル又はメタクリロニトリルのどちらでもよい。該共重合体は一般に低分子量を有し、ポリイミドの生成の際に反応するのに充分な液状であり、並びに発泡が可能であるように充分に液状であることを保証するために、分子量3,000以下であることが好ましい。

には、この操作は所望のポリイミド発泡体を提供するため、添加する発泡剤が存在しても存在しなくとも行うことができる。

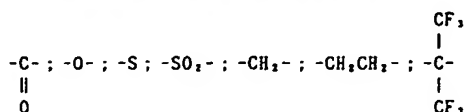
本発明の実施において好適に使用されるテトラカルボン酸エステルは下記一般式：



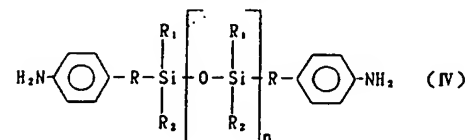
但し Aは四価の有機性基であり、R₁ないしR₄は独立に水素又は低級アルキル、最も好適にはメチル、エチル又はプロピルである、を有する。四価の有機性基Aは好適には下記の構造式：



但し Xは下記の中の一つ又は多種である：



本発明の生成物に含まれていてもよいなお他の種類の第一ジアミンは下記一般式：



但し RはC₂ないしC₆のアルキレン基であり、R₁及びR₂は各々独立に1ないし3の炭素原子を含む低級アルキルであり、及びnは1ないし4の整数である、

を有するような芳香族系アミノ末端珪素樹脂である。

本発明の実施において、好適にはジエステル、最も好適にはメタノール又はエタノールのジエステルの形態にある有機テトラカルボン酸は、上記に言及したアミンの組み合わせ物と反応して凝結した、脆弱な発泡構造物の形態のプレポリマーを形成し、それは次いでイミド形成を行わせ、それにより重合体を硬化させるために、追加的に加熱される。テトラカルボン酸エステルを使用する時

の一つを有する基である。テトラカルボン酸エステルの中で好適なものは3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸のアルキルエステル、最も好適にはその低級アルキルジエステルである。二種又は多種の芳香族系エステルの混合物、最も好適にはジエステルを主成分とする混合物を必要に応じて使用することができる。

本発明によれば、米国特許第4,161,477号、第4,183,838号により教示されたように、ポリイミド発泡体の製造に使用されるテトラカルボン酸誘導体がカプロラクタムであることも可能である。これらの特許に記載されたように、ビスイミドがテトラカルボン酸ジ無水物とカプロラクタムのようなオキソイミンとの反応により形成され、次いでジアミンと反応して所望のポリイミドが製造される。反応の際にカプロラクタムはテトラカルボン酸エステルのエステル部分と殆ど同様にして置き換えられる。

本発明の前駆物質及び重合体の製造に使用される相対的な比率は多様であることができる。一般

に、テトラカルボン酸エステルと第一ジアミンの組み合わせ物との間のように、事実上化学量論的な比率を使用することが好ましい。しかし、過剰に存在する過剰の反応剤は通常反応に関与しないが、非-化学量論的混合物を使用することができる。上記に指摘したように使用される第一ジアミンの組み合わせ物の1ないし50モル%（好適には20ないし50モル%）は、アミノ-置換芳香族カルボン酸及びポリメチレングリコールの間の一種又は多種のジエステルから構成されている。組み合わせ物の残りは、なお他のジアミン、例えば式I、II、III及びIV、又はそれらの混合物として上記に言及した形式のジアミンが添加され又は添加されない、芳香族系又は複素環式ジアミンから構成されている。アミンの全体的な組み合わせ物はこれらの他のジアミンを約10モル%以上含有しないことが普通である。

本発明の一つの好適な形態によれば、芳香族アミンの組み合わせ物、即ち、その中の一つは窒素複素環式ジアミン、好適には2,6-ジアミノピ

リジン及び/又は3,5-ジアミノピリジンであり、他者は二つのベンゼン環を含むジアミン、好適には4,4'-メチレンジアニリン及び/又は4,4'-オキシジアニリンである組み合わせ物を使用される。この構想によれば、芳香族アミンの組み合わせ物を使用する時には、非-複素環式ジアミン対窒素含有複素環式ジアミンのモル比は1.0ないし3.0、及び好適には1.5ないし2.8の範囲内にある。

テトラカルボン酸の低級アルキルエステルを使用する時には、結果的に反応中に生じるアルコール並びに反応の間に脱離する水は重合の際に発泡剤として使用でき、所望のポリイミド発泡体を形成する。別法として有機又は無機の各種の発泡剤を任意に使用することができる。セロゲン(Celogen) TSH、セロゲンOT、セロゲンAZ130、セロゲンRA、セロゲンHT500、セロゲンHT550、炭酸水素ナトリウム、ベンゼンスルホンヒドラジド、硝酸、安息香酸、及び粒径を調整されたエパンデックス(Epandex) 5PTのよう

特定の密度及び押込荷重値(ILD)を獲得するために各種の濃度で発泡剤を使用することができる。ポリイミド前駆物質に対し最高10%、及び好適には1ないし5%の濃度を使用することができる。約2.5重量%の濃度が特に好適である。

米国特許第4,621,015号に指示された種類の水和された(hydrated)有機化合物も本工程中の発泡剤として使用できる。

本発明の実施において、反応混合物中に各種の充填剤及び/又は補強材を包含させることが可能である。例えば、黒鉛、ガラス及び他の合成繊維を組成物に添加して、繊維で補強された生成物を製造することができる。必要に応じ、密度の調節のためにマイクロバルーン(microballoon)を添加することができる。細胞構造物の安定性と均一性を向上させるために界面活性剤を使用し、耐疲労性を増大させ、そして発泡体を一層柔軟且つ弾性的とすることが屢々望ましいことである。この用途に使用するような界面活性剤の性質は周知であり、特許文献中に報告されている。

上記に商品名で特定された発泡剤の化学組成は下記の通りである：

発泡剤	化 学 組 成
セロゲンTSH	トルエンスルホンヒドラジド
セロゲンOT	p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)
セロゲンAZ130	アゾジカルボンアミド
セロゲンRA	p-トルエンスルホンセミカルバジド
セロゲンHT500	改質ヒドラジン誘導体
セロゲンHT550	ヒドラゾルジカルボキシレート
エクスパンデックス5PT	5-フェニルテトラゾール

必ずしも必要ではないが、得られる発泡体の燃焼性をなお一層増大させるために、或種の用途には配合物中に適当量の難燃剤を添加することが望ましい。

本発明の前駆物質の製造において、米国特許第4,296,208号に記載された手法及び噴霧乾燥技術を使用することが好ましい。

前駆物質がポリイミド発泡体に転化される温度は、一般に他のポリイミド重合体の製造に使用される温度である。原則として200ないし400℃の範囲の温度が、5ないし60分間又はそれ以上長い加熱時間と共に使用される。当業者には理解されるように、反応を行う時間は或程度反応温度に依存し、温度が高ければそれだけ短い反応時間の使用が可能となる。反応の第一段階において比較的低温で加熱し、次いで後期の段階で一段と高い温度に加熱することも可能である。

加熱は必要に応じ慣用の炉中で行うことができる。別法として、前駆物質の発泡ポリイミド重合体への発泡及び硬化はマイクロ波加熱手段により

行うことができる。この技術においては、前駆物質は1ないし100kwの範囲の出力で、915ないし2450MHzの範囲の高周波に、1ないし120分間暴露される。出力対ポリマー重量比は一般に、1kg当たり0.1ないし10kwの範囲内に入る。

本発明の基本的概念を記載したので、下記の実施例を参照されたい。該実施例は実例を挙げて説明するために示されたもので、本発明の実施を制限するためのものではない。

下記の略称が実施例中で使用されている：

M D A	-4,4'-メチレンビスアニリン
D A P	-2,6-ジアミノピリジン
T G D	-トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート
A T B N	-アミノ末端ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、(ハイカー [HYCAR] 1300X16)
O D A	-4,4'-オキシジアニリン
B T D A	-ベンゾフェノンテトラカルボン酸メ

[1モルのB T D A当たり(0.47モルのM D A + 0.3モルのD A P + 0.25モルのT G D)] + 単量体の合計重量に対し1.86%のD C - 193

方法

攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えた加熱マントル中の5-ℓの、三つ口丸底ガラス製フラスコに、1612g(5モル)のB T D A、1286g(40.14モル)のメタノール、及び60gの水を導入した。ヒーター及び攪拌機のスイッチを入れた。溶液の外観は白っぽいミルク状であった。温度50℃で30分後に、ヒーターのスイッチを止め、混合物を更に19分間攪拌した。この時点で温度は71℃に達し、反応混合物はエステル化反応の終結を示す、透明な、深い琥珀色の溶液に転じた。反応系を攪拌し且つ温度を50及び65℃の間に保持しながら、メタノールを希釈及び洗浄に用いて、各種ジアミンを下記の量及び順序、即ち：393g(1.25モル)のT G D；466g(2.35モル)のM D A；164g

チルエステル

D C -193	-ポリシロキサン界面活性剤(ダウ・コーニング[Dow Corning]社)
p c f	-ポンド/立方フィート
I F D	-A S T M試験法名称D 3 5 7 4 -8 1の押込荷重試験法により測定された押込荷重値

総てのポリイミド発泡体は二段階マイクロ波加熱炉法を用いて製造された。マイクロ波は二個のマイクロ波源を有するガーリング・モア(Gerling Moore)5.5kwマイクロ波キャビティであり、その内一つだけを使用した。低出力(一マイクロ波源)は1.5kwであり、全規模出力(一マイクロ波源)は2.75kwであった。

ローラー疲労の結果はA S T M試験法名称D 3 5 7 4 -8 1に従って“一定力下でのローラー剪断(Roller Shear at Constant Force)”による動的疲労試験法を用いて測定された。

実施例 1

処方

(1.50モル)のDAPの順序で添加した。約2時間の時間に互って行われたこれらの操作の間に、合計805gのメタノールが添加された。次に、系の温度を44℃とし、再度メタノールを洗浄に使用しながら、メタノールで希釈された49gのDC-193を添加し、そして系を更に2時間と15分間攪拌した。

反応溶液をナイロ・モービル・マイナー(Niro Mobile Minor)噴霧乾燥器中で窒素下に噴霧乾燥した。この操作において、100ないし110℃の間の入口温度、68.4ないし70.1℃の間の出口温度で、且つアトマイザー速度を28,000ないし34,900rpmとして、溶液を2時間以上に互って乾燥器中に供給した。これにより3,018gのポリイミド前駆物質が粉末状に得られた。粉末を425μmの目開きを有する篩を通して篩別し、使用されるまでプラスチック製の袋の中に密閉保存した。

前駆物質を別個に小分けして使用し、三種のポリイミド発泡体を製造した。各場合共自由上昇

の試験片)は14,000サイクルで僅かな表面の損傷と平均15%の厚さの減少をもたらして終了した。発泡体は11psiの引張強度及び28%の破断点伸びを有していた。

実施例 2

処方

[1モルのBTDA当たり(0.53モルのMDA+0.3モルのDAP+0.2モルのTGD)]+単量体の合計重量に対し1.86%のDC-193

方法

2-4の三つ口フラスコ中で、22及び70℃の間に調節された温度で45分間の反応時間に互り、386.7g(1.20モル)のBTDA、307.6g(9.60モル)のメタノール及び14.5gの水を用いて、BTDEを製造した。次いで深い、透明な琥珀色の溶液にジアミンを添加した。添加に使用された順序及び量は下記の通りである:127.1g(0.64モル)のMDA;39.2g(0.36モル)のDAP;75.

(free-rise)発泡法を使用した(即ち、型を使用しなかった)。一つの実験では1.5kwで5分間及び2.75kwで10分間マイクロ波処理し、次いで490下に保持された加熱炉を1時間と15分間使用することによって発泡体を製造した。他の実験では、試料を2.75kwで10分間マイクロ波中で処理し、次いで加熱炉中で1時間と3分間490下に暴露した。第三の試料は、加熱炉中の時間が1時間と15分間であった外は、第二の試料と同様にして製造された。得られた発泡体からトリムされた型材を用いて、それらの性質の測定及び観察が為された。

結果

発泡体は比較的細かい細胞構造を持った極めて良質のものであった。それらは極めて柔軟で、弾性があり、軟質で且つ非脆弱性であった。平均密度は0.49pcfであった。

IFD(厚さ1インチの試験片)は25%の凹みで荷重17ポンド及び65%の凹みで荷重6.6ポンドであった。ローラー疲労試験(厚さ3イン

2g(0.24モル)のTGD。これらの添加は45ないし51℃の間の温度で約38分間の期間をかけて行われた。メタノール洗浄が使用された。そこでヒーターにスイッチを入れ、そして混合物を23分間攪拌すると、その時間内に温度は40℃から62℃に上昇した。次に、再度メタノール洗浄を用いて、メタノールに溶解した11.7gのDC-193を添加した。次いで得られる反応溶液を、水銀25ないし29インチに調節された真空及び150下の温度の真空炉を用いて乾燥した。粉末を篩別し、2段階 マイクロ波-加熱炉法でポリプロピレンの型を用いてポリイミド発泡体に転化した。粉末は1.5kwで20分間マイクロ波処理された。加熱炉中での温度は455下10分間、470下22分間及び500下56分間であった。発泡体のトリムされた試験片を、下記に記載された物理的性質の測定に使用した。

結果

ポリイミド発泡体は0.58pcfの密度、10psiの引張強度及び64%の破断点伸びを有

していた。

実施例 3

処方

[1モルのBTDA当たり(0.34モルのMDA + 0.34モルのDAP + 0.34モルのTGD)] + 単量体の合計重量に対し1.87%のDC-193

方法

387g(1.20モル)のBTDA、308g(9.61モル)のメタノール及び15gの水から23-70℃でBTDEを製造した。得られた透明な、暗琥珀色の溶液にTGD(129g; 0.41モル)、MDA(81g; 0.41モル)及びDAP(45g; 0.41モル)を添加した。添加はメタノールを使用することにより容易になり、及び反応混合物の温度は1時間48分に亘って36ないし64℃の間に調節された。次いでメタノールを希釈及び洗浄に用いて12.0gのDC-193を添加した。得られた混合物を約1.5時間の間攪拌した。

水からBDTAのメタノール溶液を製造した。反応温度は約1時間の反応期間の間に25℃から72℃に上昇した。この溶液に下記の順序で下記の成分を添加した: TGD(247g; 0.76モル); MDA(335g; 1.79モル)及び28gのDC-193。これらの成分はメタノール溶液として添加され、及びメタノール洗浄が使用された。最高反応温度は61℃であった。ポリイミド前駆物質は、96ないし102℃の間の入口温度、68.8ないし69.7℃の間の出口温度で、且つアトマイザー速度を31,600ないし32,800rpmとして、一般に実施例1のような噴霧乾燥法を使用して、粉末状に回収された。この結果1,515gのポリイミド前駆物質が回収され、使用までジャグ中に貯蔵された。ポリイミド発泡体は2-段階自由上昇マイクロ波-加熱炉法(マイクロ波: 2.75kw 15分間; 加熱炉: 480下1時間32分)を用いて製造された。得られた発泡体のトリムされた部分は、物理的性質の測定及び観察に使用された。

ポリイミド前駆物質は一般に実施例2のように操作された真空炉を使用することにより粉末状に単離された。乾燥したポリイミド前駆物質の収量は731gであった。歸別されたポリイミド前駆物質は2-段階マイクロ波-加熱炉法を使用することにより型内でポリイミド発泡体に転化された。作業サイクルのマイクロ波部分は1.5kwで20分間含まれていた。炉中での最終硬化は1.5時間の期間に亘り470下で行われた。

結果

ポリイミド発泡体は0.56pcfの密度を有していた。

実施例 4

処方

[1モルのBTDA当たり(0.72モルのMDA + 0.30モルのTGD)] + 単量体の合計重量に対し1.97%のDC-193

方法

818g(2.5モル)のBDTA、641g(20.01モル)のメタノール及び31gの

結果

発泡体は柔軟で、室温では極めて軟質且つ弾性があり、非-均質な細胞構造を持っていた。その密度は0.92pcfであった。ローラー疲労試験(厚さ3-1/8インチの試験片)は31,866サイクルで平均16%の厚さの減少、1.1%の重量損失、及び或程度大きい亀裂をもたらして終了した。ローラー疲労試験において、14,725サイクルでは発泡体に対し事実上損傷は見受けられなかった。

実施例 5

処方

[1モルのBTDA当たり(0.31モルのTGD + 0.71モルのMDA + 0.00038モルのATBN)] + 単量体の合計重量に対し2.35%のDC-193

方法

BTDEを製造するために下記の成分が使用された: 981g(3.00モル)のBTDA; 769g(23.76モル)のメタノール; 及び3

6 g の蒸留水。BTDE のメタノール溶液に、1.98 g のATBN（ハイカー1300X16、B. D. グッドリッチ・ケミカル[Goodrich Chemical]社）を、メタノール溶液の温度を65℃として添加した。次いで熱を加え、溶液を1時間の間還流温度とした。次いで他のジアミンをTGD（294 g；0.92モル）及びMDA（425 g；2.14モル）の順序で、メタノールを希釈及び洗浄用に使用して添加した。これらの添加に509 g のメタノールが使用された。添加の際、温度は50ないし63℃の間に保持された。最後に、希釈用メタノールと共に40 g のDC-193が添加され、溶液は更に15分間攪拌された。ポリイミド前駆物質は一般に実施例1及び4のように操作された噴霧乾燥器を使用して粉末状に回収された。回収量は1,878 g であった。前駆物質の一部は260℃の空気炉中に30分間入れられて、得られた発泡体はDSC分析によりT_gが測定された。ポリイミド発泡体は2段階マイクロ波-加熱炉法（マイクロ波：2.75kw 20

分間；加熱炉：470下1時間33分間及び480下1時間と11分間）を用いて粉末状のポリイミド前駆物質から型中で製造された。発泡体のトリムされた部分は、物理的性質の測定に使用された。

結果

発泡体は242℃のT_g、0.92pcfの密度を有し、及びIFD（1インチの試験片）は25%の凹みで荷重112ポンドであった。ローラー疲労試験（厚さ3-5/8インチの試験片）は21,972サイクルで重量の損失がなく、平均2%の厚さの減少をもたらして終了した。

実施例 6

処方

[1モルのBTDA当たり（0.31モルのTGD + 0.71モルのMDA）] + 単量体の合計重量に対し1.94%のDC-193。

硼酸亜鉛又はアルミナ三水和物難燃剤のいずれかを含む試料も製造された。

方法

実施例1の一般法に従い、1,636 g（5.00モル）のBTDA、1,283 g（39.64モル）のメタノール及び60 g の水からBTDEのメタノール溶液を製造した。この溶液に490 g（1.53モル）のTGD及び700 g（3.57モル）のMDAを添加した。これらの添加に合計847 g の希釈用メタノールが使用された。温度は添加の際49ないし60℃に調節された。次いで55 g のDC-193をメタノール溶液として添加した。生成物を噴霧乾燥し、得られた乾燥粉末を25番の篩を通して篩別した。ポリイミド発泡体はポリイミド前駆物質から製造された（マイクロ波：2.75kw で10分間；加熱炉：475下で1時間）。粉末状ポリイミド前駆物質から取り分けた夫々別な四つの一定量に、下記のような各種の難燃剤：発泡体A-100 g のポリイミド前駆物質当たり18 g の硼酸亜鉛粉末（ファイヤーブレイク[Firebreak]ZB；U. S. ボラックス&ケミカル[Borax & Chemical]社）；発泡体B-100 g のポリイミド前駆

物質当たり18 g のアルミナ三水和物粉末（SB-632；ソレム・インダストリーズ[Solel Industries]社）；発泡体C-100 g のポリイミド前駆物質当たり18 g のアルミナ三水和物粉末（アクロケム[Akrochem]8.0；アクロン・ケミカル[Akron Chemical]社、及び発泡体D-100 g のポリイミド前駆物質当たり18 g のアルミナ三水和物粉末（SB-632；ソレム・インダストリーズ社）を混合した。これらの各混合物は下記の条件：発泡体A-マイクロ波：1.5kw 10分間；加熱炉：475下63分間；発泡体B-加熱炉中で65分間以外は発泡体Aと同一；発泡体C-マイクロ波：1.5kw 10分間；加熱炉：475下43分間及び発泡体D-マイクロ波：1.5kw 15分間；加熱炉：475下1時間9分間を使用して2段階マイクロ波-加熱炉法を用いてポリイミド発泡体に転化した。本実施例における総ての発泡操作は、型を使用せずに行われた。

結果

各々の発泡体は柔軟で、軟質且つ弾性的であった。基準発泡体（即ち難燃剤を添加しないもの）は1.12 p c fの密度を有し、32-33のLOI（ASTM D2863-77）を呈した。発泡体Aは0.71 p c fの密度を有し、41-42のLOIを呈した。発泡体Bは0.77 p c fの密度を有し、38-39のLOIを呈した。発泡体Cは0.73 p c fの密度を有し、37-38のLOIを呈した。発泡体Dは0.67 p c fの密度を有し、39-40のLOIを呈した。

実施例 7

処方

[1モルのBTDA当たり(0.31モルのTGD + 0.71モルのMDA)] + 単量体の合計重量に対し1.945%のDC-193

方法

BTDA(981 g ; 3.00モル)、メタノール(768 g ; 23.73モル)及び蒸留水(36 g)を用いてBTDEのメタノール溶液を製造した。メタノール希釈及び洗浄を用いて下記の

実施例 8

処方

[1モルのBTDA当たり(0.31モルのTGD + 0.71モルのMDA)] + 単量体の合計重量に対し1.94%のDC-193。

各種の界面活性剤及び難燃剤を含む試料も製造された。

方法

1.636 g (5.00モル)のBTDA、1.282 g (39.61モル)のメタノール及び60 gの水からBTDEのメタノール溶液が形成された。系に添加されたジアミンはTGD(490 g ; 1.53モル)及びMDA(709 g ; 3.57モル)であった。上記の実施例のように、メタノール洗浄及び希釈が使用された。TGDの溶解に資するように温度を70℃に上げた。樹脂溶液を40-45℃に冷却し、1,000 mlのエレンマイヤーフラスコ中に注入することにより、各秤量部分に小分けした。下記の添加剤が夫々の樹脂溶液中に濁り込まれた：

ようにジアミン：TGD(294 g ; 0.92モル)；及びODA(430 g ; 2.14モル)を添加した。これらの添加の際、温度は45ないし68℃の間に調節された。次いでメタノールで希釈された33 gのDC-193を添加した。これらの操作の際、合計510 gのメタノールが系に添加された。反応混合物は約3時間攪拌された。ポリイミド前駆物質は噴霧乾燥器の使用により回収され、そして25番の篩で篩別された。型を用い、ポリイミド前駆物質はマイクロ波(出力2.75 kw)中に15分間及び加熱炉中で475℃下に1.5時間暴露することによりポリイミド発泡体に転化された。

結果

発泡体は0.92 p c fの密度を有していた。厚さ4.5インチの試験片を用いるローラー疲労試験は40,000サイクルで極めて軽微な表面の損傷と、0.7%の重量損失、及び平均3.5%の厚さの減少をもたらして終了した。40%の凹みでIFDの8.3%の損失を招いた。

溶液A：

484 gの樹脂溶液に6.12 gのDC-193及び16.2 gのジメチルメチルホスホネート

溶液B：

503 gの樹脂溶液中に6.00 gのDC-193及び15.55 gのアンチブレイズ(Antiblast)1045磷酸エステル(アルブライト&ウィルソン[Albright & Wilson]社)

溶液C：

485 gの樹脂溶液に6.45 gのDC-193

溶液D：

483 gの樹脂溶液に2.96 gのDC-193

溶液E：

475 gの樹脂溶液に3.26 gのゾニル(Zonyl)FSN-100界面活性剤(デュポン)

溶液F：

470 g の樹脂溶液に2.90 g のアール
ソルグ(Arlasolve)200界面活性剤(IC
I)。

生成する可能性のある沈殿を再溶解するために、
磁気攪拌機を用いてホット・プレート上で50℃
より幾分高めに再加熱する。これらの溶液をアル
ミニウム箔で内張りした別々のトレー上に注ぎ、
時々上部表面から固形物を粉碎し、必要に応じて
コールド・トラップを空にしなが、140ない
し150下で真空炉中で乾燥処理する。溶液から
得られた夫々の乾燥生成物を、最高速度で運転し
ている家庭用のブレンダーを用いて粉末化する。
粉末を25番の篩を通して篩別し、プラスチック
製のジャグ中に貯蔵する。2-段階マイクロ波-
加熱炉法において、下記の条件が使用された：

生成物A：

1.5kwで15分間マイクロ波：470下
の加熱炉で1時間3分間

生成物B：

1.5kwで15分間マイクロ波：480下

Iは41-42であった

生成物C：

発泡体密度は0.53pcfであった

生成物D：

発泡体密度は0.71pcfであった

生成物E：

発泡体密度は0.78pcfであった

生成物F：

発泡体密度は0.89pcfであった

実施例 9

処方

[1モルのBTDA当たり(0.72モルのM
DA+0.31モルのTGD)] + 単量体の合計
重量に対し2.0%のDC-193

方法

本実施例においては、冷却又は加温流水が供給
されている加熱又は冷却用コイル、一枚翼の羽根
車及び塔頂凝縮系(overhead condenser system)
を備えた10ガロンの、ステンレス鋼製の反応器
が使用された。下記の成分が反応器中に導入され

の加熱炉で1時間

生成物C：

1.5kwで10分間マイクロ波：470下
の加熱炉で1時間6分間

生成物D：

1.5kwで10分間マイクロ波：470下
の加熱炉で1時間6分間

生成物E：

1.5kwで15分間マイクロ波：480下
の加熱炉で67分間

生成物F：

1.5kwで15分間マイクロ波：480下
の加熱炉で62分間

各々自由上昇発泡法が使用された。

結果

生成物A：

発泡体密度は0.53pcfであった；LO
Iは35-36であった

生成物B：

発泡体密度は0.61pcfであった；LO

た：BTDA(6.543 kg；20.00モル)、
メタノール(5.126 kg；158.4モル)、
及び蒸留水(258 g)。溶液を攪拌する間に、
温度は反応が中断された40分間に亘って80下
から135下に上昇した。溶液はその温度が12
5℃に低下する間、更に10分間攪拌され、透明
な、琥珀色のBTDEのメタノール溶液が得られ
た。メタノール希釈を使用して、ジアミンを下記
のように添加した：TGD(1.961 kg；6.
12モル)及びMDA(2.825 kg；14.2
2モル)。次いで再度メタノールを溶解助剤とし
て使用して、227 gのDC-193を添加し
た。これらの操作の間、合計3.443 kgのメ
タノールが反応器中に導入された。次いで混合物
は温度が55℃に達するまで約45分間加熱及び
攪拌され、この時点で加熱は中断された。反応溶
液は更に1時間7分間攪拌された。反応溶液の一
部は噴霧乾燥器中で乾燥された。得られたポリイ
ミド前駆物質の代表的な試料は下記の条件下で型
内で発泡された：マイクロ波：2.75kwで25

分間；加熱炉：450度で63分間。

結果

ポリイミドは19 p s i の引張強度及び1.06 p c f の密度を有していた。厚さ4.25インチの試験片を用いるローラー疲労試験は23,373サイクルで重量損失がなく、40%の凹みでI F D の損失がなかった。発泡体は3ないし4%の厚さの損失を受けたが、ローラーの行程の端部でのみ亀裂があった。

発泡体以外の用途（例えば構造物、接着剤、フィルム、等）を目的として本発明のポリイミドを製造する場合は、ジアミンの混合物は有機テトラカルボン酸、又はジ酸無水物、その酸ハロゲン化物、その塩、又はそのエステルのようなその誘導体と反応することができる。テトラカルボン酸のジ酸無水物は、その反応性が高いために上記の特殊な反応には最も好適である。

本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

1. 有機テトラカルボン酸又はその誘導体と、

ンである混合物

の事実上化学量論的な混合物から成る発泡性のポリイミド前駆物質。

4. 有機テトラカルボン酸エステルがベンゾフェノンテトラカルボン酸のジ（低級アルキル）エステルであり、ジアミンの該混合物が事実上

(a) 20ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換安息香酸及び(ii)分子中に3ないし8の炭素原子を有するポリメチレングリコールのジエステルであり、

(b) 少なくとも一種の芳香族又は複素環式ジアミン

から成る上記3に記載のポリイミド前駆物質。

5.

(1) (a) 少なくとも一種の有機テトラカルボン酸エステル、及び

(b) 少なくとも二種の第一ジアミンで、一つの該ジアミンは1ないし50モル%の(i)アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステルであり、及び第二の

(a) 1ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b) 少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されるポリイミド発泡体。

2. ベンゾフェノンテトラカルボン酸のジ（低級アルキル）エステルと(a) 20ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換安息香酸、及び(ii)3ないし8の炭素原子を有するポリメチレングリコールのジエステル、及び(b) 少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されるポリイミド発泡体。

3.

(a) 少なくとも一種の有機テトラカルボン酸エステル、及び

(b) 少なくとも二種の第一ジアミンの混合物で、一つの該ジアミンは1ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(ii)ポリメチレングリコールのジエステルであり、及び第二の該ジアミンは芳香族系又は複素環式ジアミ

ンである芳香族系又は複素環式であるジアミン；

の事実上化学量論的な混合物を反応させ、及び(2) 該混合物を加熱してポリイミド発泡体として硬化させるポリイミド発泡体の製造方法。

6. 該事実上化学量論的な混合物を乾燥して粉末状のポリイミド前駆物質とし、そしてマイクロ波照射により硬化してポリイミド発泡体を形成する、凝結した脆弱な発泡体構造物を発達させるためにポリイミド前駆物質をマイクロ波照射に暴露する上記5に記載の方法。

7. A S T M 試験法 D 3574-31により測定すると少なくとも15,000サイクルの疲労寿命を有するポリイミド発泡体。

8. 厚さ1インチの発泡体試験片についてA S T M 試験法 D 3574-81により測定すると25%の凹みで荷重40ポンド以下及び65%の凹みで荷重180ポンド以下の押込荷重値を有するポリイミド発泡体。

9. 有機テトラカルボン酸又は無水物又はエス

テルと (a) 1ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(i)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されたポリイミド。

10. 界面活性剤の存在において、有機テトラカルボン酸エステルと (a) 1ないし50モル%の(i)第一アミノ-置換芳香族カルボン酸、及び(i)ポリメチレングリコールのジエステル、及び(b)少なくとも一種の芳香族系又は複素環式第一ジアミンとの反応により製造されたポリイミド発泡体であり、該発泡体が厚さ3ないし5インチの範囲の発泡体試験片についてASTM試験法D 3574-31により測定すると少なくとも15,000サイクルの疲労寿命を有し、厚さ1インチの発泡体試験片についてASTM試験法D 3574-81により測定すると25%の凹みで荷重40ポンド以下及び65%の凹みで荷重180ポンド以下の押込荷重値を有するポリイミド発泡体。